

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-230165

(43)公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup> G 0 3 F 7/022 7/004 H 0 1 L 21/027	識別記号 5 0 4	府内整理番号 F 1	技術表示箇所 7352-4M H 0 1 L 21/ 30 5 0 2 R
---	---------------	---------------	--

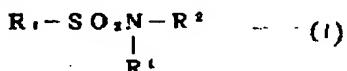
審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-144437	(71)出願人 000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22)出願日 平成6年(1994)6月27日	(72)発明者 加藤 哲也 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
(31)優先権主張番号 特願平5-160799	(72)発明者 越山 淳 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
(32)優先日 平5(1993)6月30日	(72)発明者 土井 宏介 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
(33)優先権主張国 日本 (JP)	(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)
(31)優先権主張番号 特願平5-325478	
(32)優先日 平5(1993)12月22日	
(33)優先権主張国 日本 (JP)	

(54)【発明の名称】 ポジ型ホトレジスト組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド基含有化合物、及び一般式(1)



〔R<sub>1</sub>は炭素数6～10のフッ化アルキル基、R<sup>2</sup>はH又は炭素数1～5のアルキル基、R<sup>2</sup>は水酸基2個以上をもつ炭素数2～5のアルキル基等〕の化合物、一般式(2)

R<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - OCH<sub>2</sub>CH(OH) - CH<sub>2</sub>OH...  
… (2)

(R<sub>2</sub>は炭素数4～20のペルフルオロアルキル基、mは1又は2の整数)の化合物又はバーフルオロアルキル基含有シロキサン結合とポリオキシエチレン型ポリエーテル結合のみを有する非イオン性含フッ素オルガノシロキサン系化合物を、2-オキシプロピオン酸アルキル-酢酸アルキル、2-オキシプロピオン酸アルキル-プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート等に溶解して成るポジ型ホトレジスト組成物。

【効果】 ストリエーションの生じることがなく、かつ消泡性及び濡れ特性に優れるため、塗膜不良や現像不良の生じることがないポジ型ホトレジスト組成物を提供する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ可溶性樹脂、(B) キノンジアジド基含有化合物、及び(C) 一般式

## 【化1】



【式中のR<sub>1</sub>はアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された炭素数6～10のフッ化アルキル基、R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基、R<sup>2</sup>は水酸基2個以上を有する炭素数2～5のアルキル基、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-R<sup>3</sup>（ここでR<sup>3</sup>は水素原子又はベンゾイル基、nは1～10の整数である）又は-CH<sub>2</sub>COOR<sup>4</sup>（R<sup>4</sup>は炭素数1～5のアルキル基である）である】で表わされる化合物、一般式



（式中のR<sub>1</sub>は炭素数4～20のペルフルオロアルキル基、mは1又は2の整数である）で表わされる化合物及びペルフルオロアルキル基含有シロキサン結合とポリオキシエチレン型ポリエーテル結合のみを有する非イオン性含フッ素オルガノシロキサン系化合物の中から選ばれた少なくとも1種の非イオン性フッ素系化合物を、

(D) 2-オキシプロピオン酸アルキル60～90重量%と酢酸アルキル40～10重量%の混合溶剤、2-オキシプロピオン酸アルキル50～90重量%とプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート50～10重量%の混合溶剤又はプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートに溶解して成るポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項2】 (C) 成分の非イオン性フッ素系化合物の含有量が組成物の固形分に対して100～10000ppmである請求項1記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項3】 (C) 成分の非イオン性フッ素系化合物のR<sub>1</sub>で示される基がC<sub>7</sub>F<sub>15</sub>基又はC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>基である請求項1又は2記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項4】 (C) 成分の非イオン性フッ素系化合物のR<sub>1</sub>で示される基がC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>基、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>基又はC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>基である請求項1又は2記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項5】 (C) 成分の非イオン性フッ素系化合物の添字mが2である請求項1、2又は4記載のポジ型ホトレジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規なポジ型ホトレジスト組成物、さらに詳しくは、特にストリエーションと呼ばれる塗布むらが生じることがなく、かつ消泡性及び濡れ特性に優れるため、塗膜不良や現像不良の生じることがないポジ型ホトレジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

2

【従来の技術】 半導体集積回路の製造に用いられるホトレジスト組成物の代表的なものとして、アルカリ可溶性ノボラックとナフトキノンジアジド化合物を主成分とするものが知られているが、このようなホトレジスト組成物においては、その溶液を基板に塗布する際に、ストリエーションと呼ばれる塗布むらを生じるという欠点がある。

【0003】 このストリエーションは、目視による観察では、放射状の綱模様を呈し、通常数百Åの高低差を有する波状の起伏をなしている。このようなストリエーションを生じると、パターンの直線性及び再現性が低下し、所望のレジストパターンを形成できないという半導体リソグラフィー技術にとって致命的な欠点を生じる。

【0004】 このような欠点を改善するために、種々のフッ素系界面活性剤を添加したレジスト組成物が提案されている（特開昭62-36657号公報）。

【0005】 一方、感光性印刷版に用いられる感光性組成物においても、印刷特性向上のために、種々のフッ素系界面活性剤を添加することが提案されている（特開昭64-48849号公報、同64-50040号公報、特開平4-9065号公報、同4-212965号公報など）。

【0006】 このように、フッ素系界面活性剤をレジスト組成物や感光性印刷版用感光性組成物に添加することは従来行われていることである。しかしながら、従来のフッ素系界面活性剤を用いた場合、ストリエーションの問題は幾分解消されるものの、レジスト溶液中に泡が発生しやすく、このような泡が消失せずにそのまま残っていると、基板上にレジスト溶液を塗布する際に、レジスト膜上に泡が残り塗膜不良を生じ、所望のレジストパターンが形成できないという問題が生じる。このため消泡性に優れるレジスト組成物が望まれている。

【0007】 また、従来のフッ素系界面活性剤を配合したレジスト組成物では、レジスト現象に際し、レジストの濡れ特性が十分でなく、現像液を基板上のレジスト膜に被覆すると、レジスト表面に気泡が付着し、この気泡の存在のために、現像不良が起り、所望のレジストパターンが得られないため、濡れ特性が優れたレジスト組成物が望まれている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、半導体製造に際して用いるための、ストリエーションが発生することなく、かつ消泡性及び濡れ特性が優れるため、塗膜不良や現像不良の生じることがないポジ型ホトレジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

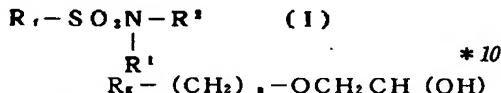
## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、優れた消泡性、濡れ特性をもつポジ型ホトレジスト組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、従来のフッ素系界面活性

剤に代えて、特定の非イオン性フッ素系化合物を特定の有機溶剤と組み合わせて用いることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) キノンジアジド基含有化合物、及び(C) 一般式(I)

【化2】



(式中のR<sub>1</sub>は炭素数4~20のペルフルオロアルキル基、mは1又は2の整数である)で表わされる化合物及びペルフルオロアルキル基含有シロキサン結合とポリオキシエチレン型ポリエーテル結合のみを有する非イオン性含フッ素オルガノシロキサン系化合物の中から選ばれた少なくとも1種の非イオン性フッ素系化合物を、(D) 2-オキシプロピオン酸アルキル60~90重量%と酢酸アルキル40~10重量%の混合溶剤、2-オキシプロピオン酸アルキル50~90重量%とプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート50~10重量%の混合溶剤又はプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートに溶解して成るポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0011】本発明組成物において、(A) 成分として用いられるアルカリ可溶性樹脂については特に制限ではなく、従来ポジ型ホトレジスト組成物において被膜形成用樹脂として慣用されているアルカリ性溶液に対して溶解性を有する樹脂であればよい。このようなものとしては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、レスソルシノールなどの芳香族ヒドロキシ化合物の中から選ばれた少なくとも1種と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド化合物とを縮合させて得られるノボラック樹脂、p-ビニルフェノール、m-ビニルフェノール、o-ビニルフェノール、α-メチルビニルフェノールなどのビニルフェノール化合物及びこれらのハロゲン置換化合物の重合体又は共重合体、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートなどのアクリル酸系若しくはメタクリル酸系共重合体、ポリビニルアルコール、並びに前記各樹脂の水酸基の一部を介してキノンジアジド基、ナフトキノンジアジド基を導入した変性樹脂などを挙げることができる。これらのアルカリ可溶性樹脂は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

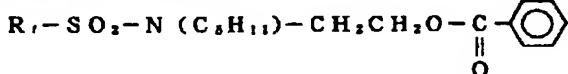
【0012】これらのアルカリ可溶性樹脂の中で、低分子領域をカットした重量平均分子量2000~20000、好ましくは5000~15000のクレゾールノボラック樹脂が、耐熱性に優れるホトレジスト組成物を与えるので好適である。

\*【式中のR<sub>1</sub>はアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された炭素数6~10のフッ化アルキル基、R<sup>2</sup>は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基、R<sup>3</sup>は水酸基2個以上を有する炭素数2~5のアルキル基、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-R<sup>4</sup> (ここでR<sup>4</sup>は水素原子又はベンゾイル基、nは1~10の整数である)又は-CH<sub>2</sub>COOR<sup>4</sup> (R<sup>4</sup>は炭素数1~5のアルキル基である)である】で表わされる化合物、一般式(I)

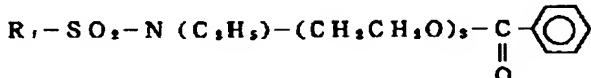
【0013】本発明組成物において用いる(B)成分のキノンジアジド基含有化合物としては、例えば(イ)2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3',4,4'、6-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3',4,4',5'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3',4,4',5',6-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2,3,3',4,4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノンなどのポリヒドロキシベンゾフェノン類、(ロ)ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-2-(2',4'-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2',3',4'-トリヒドロキシフェニル)プロパンなどのビス[(ボリ)ヒドロキシフェニル]アルカン類、(ハ)1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、(二)トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタンなどのトリス(ヒドロキシフェニル)メタン類又はそのメチル置換体、(ホ)ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ

5

フェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3 - シクロヘキシリ - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3 - シクロヘキシリ - 4 - ヒドロキシフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5 - シクロヘキシリ - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5 - シクロヘキシリ - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5 - シクロヘキシリ - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3 - シクロヘキシリ - 2 - ヒドロキシフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5 - シクロヘキシリ - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5 - シクロヘキシリ - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5 - シクロヘキシリ - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3 - シクロヘキシリ - 2 - ヒドロキシフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3 - シクロヘキシリ - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5 - シクロヘキシリ - 2 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5 - シクロヘキシリ - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5 - シクロヘキシリ - 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタンなどのビス(シクロヘキシリヒドロキシフェニル)(ヒドロキシフェニル)メタン類又はそのメチル置換体(ヘ)フェノール、p-メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノン、ナフトール、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエーテル、ピロガロール-1, 3-ジメチルエーテル、没食子酸、水酸基を一部残してエステル化又はエーテル化された没食子酸、アニリン、p-アミノジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノンなどの水酸基又はアミノ基をもつ化合物、(ト)ノボラック、ピロガロール-アセトン樹脂、p-ヒドロキシスチレンのホモポリマー又はこれと共に重合じうるモノマーとの共重合体などとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸又はナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸、オルトベンゾキノンジアジドスルホン酸、オルトアントラキノンジアジドスルホン酸などのキノンジアジド基含有スルホン酸との完全エステル化物、部分エステル化物、アミド化物又は部分アミド化物などを挙げることができる。



【化5】



【化6】

50

6

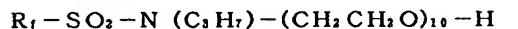
【0014】本発明組成物においては、(B)成分として、前記のキノンジアジド基含有化合物を単独で含有してもよいし、2種以上を含有してもよい。

【0015】また、この(B)成分は、前記(A)成分のアルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、5~100重量部、好ましくは10~50重量部の範囲で配合するのが望ましい。この配合量が5重量部未満ではパターンに忠実な画像が得られず、転写性も低下するし、100重量部を超えると形成されるレジスト膜の均質性が低下し、解像性が劣化する傾向がみられる。

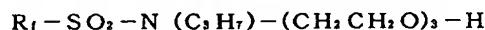
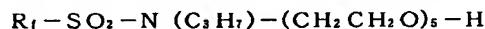
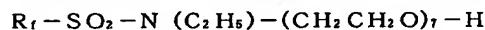
【0016】本発明組成物においては、(C)成分の非イオン性フッ素系化合物として、前記一般式(I)及び(II)で表わされる各化合物及びパーカルオロアルキル基含有シロキサン結合とポリオキシエチレン型ポリエーテル結合のみを有する非イオン性含フッ素オルガノシロキサン系化合物の中から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

【0017】前記一般式(I)で表わされる非イオン性フッ素系化合物としては、R<sub>1</sub>がC<sub>7</sub>F<sub>15</sub>基又はC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>基であるものが好ましく、このようなものとしては、例えば以下に示すものが挙げられる。

【0018】



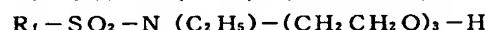
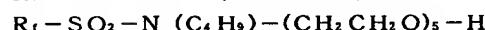
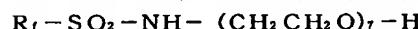
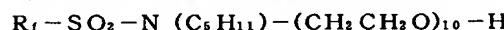
(R<sub>1</sub>がC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>の場合、商品名「EF-122B」)



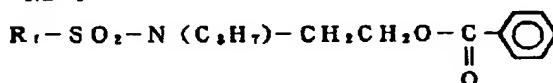
(R<sub>1</sub>がC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>の場合、商品名「EF-122C」)



(R<sub>1</sub>がC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>の場合、商品名「EF-121」)



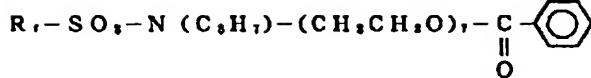
【化3】



40 (R<sub>1</sub>がC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>の場合、商品名「EF-126」)

【化4】

7



8

【0019】  $\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$

( $\text{R}_1$ が $\text{C}_8\text{F}_{17}$ の場合、商品名「MF-110」)

$\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$

$\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{CH}(\text{O}\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$

【0020】

$\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

( $\text{R}_1$ が $\text{C}_8\text{F}_{17}$ の場合、商品名「EF-127」)

$\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

$\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

$\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

【0021】 また、前記一般式(I)で表わされる非イオン性フッ素系化合物としては、 $\text{R}_1$ が $\text{C}_4\text{F}_9$ 基、 $\text{C}_6\text{F}_{13}$ 基又は $\text{C}_8\text{F}_{17}$ 基であるものが好ましく、このようなものとしては例えば以下に示すものが挙げられる。

$\text{R}_1-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O}\text{H})-\text{CH}_2\text{OH}$

$\text{R}_1-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O}\text{H})-\text{CH}_2\text{OH}$

( $\text{R}_1$ が $\text{C}_6\text{F}_{13}$ の場合、商品名「MF-100」)

【0022】 これらの非イオン性フッ素系化合物としては、市販品を用いることができ、該市販品としては、例えば前記のEFTOP「EF-121」、「EF-122B」、「EF-122C」、「EF-126」、「EF-127」、「MF-110」、「MF-100」(いずれもトーケムプロダクツ社製)などを挙げることができる。これらの中で「EF-122B」が最も好ましい。

【0023】 また、前記の、バーフルオロアルキル基含有シロキサン結合とポリオキシエチレン型ポリエーテル結合のみを有する非イオン性含フッ素オルガノシロキサン系化合物は、バーフルオロアルキル基を有するシロキサン基とポリオキシエチレン型ポリエーテル基を結合させた化合物であって、市販品としては、例えばX-70-090、X-70-091、X-70-092、X-70-093(いずれも信越化学工業社製)などが挙げられ、これらの中でX-70-092、X-70-093が最も好ましい。

【0024】 本発明組成物においては、(C)成分の非イオン性フッ素系化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その配合量は、ホトレジスト組成物の固形分に対し、通常100~10000ppm、好ましくは1000~6000ppmの範囲で選ばれる。この配合量が100ppm未満では本発明の目的が十分に達成されないし、10000ppmを超えるとホトレジスト組成物の軟化温度が低下し、好ましくない。特にレジスト組成物中に占める非イオン性フッ素系化合物の含有量が多くなると感度の低下や焦点深度幅が狭くなるなどの問題が生じるので、非イオン性

フッ素系化合物においても添加量が少なくて消泡性、濡れ特性の効果が現れるものが好ましい。

【0025】 本発明組成物においては、前記(A)、(B)及び(C)成分を、2-オキシプロピオン酸アルキル60~90重量%と酢酸アルキル40~10重量%の混合溶剤、2-オキシプロピオン酸アルキル50~90重量%とプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート50~10重量%の混合溶剤又はプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートに溶解させることが必要である。2-オキシプロピオン酸アルキルとしては、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピルなどがあるが、2-オキシプロピオン酸エチルが最も好ましい。酢酸アルキルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどがあるが、酢酸ブチルが最も好ましい。また、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートのアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられるが、メチル基が最も好ましい。

【0026】 従来、ポジ型ホトレジスト組成物の溶剤としては、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが広く、実用的な溶剤として使用されてきたが、現今ではこのものは、その毒性が問題となり、環境濃度が規制されて使用不可能になり、その代替溶剤として、安全性の高い乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが提案され、レジスト溶剤として使用されている。しかしながら、乳酸エチル単独溶剤では、粘度が高く基板上にレジスト層を設けたときの、基板面内における膜厚のバラツキが大きく、面内均一性に劣るという問題がある。また、このような溶剤に対して、これまで使用してきた従来のフッ素系の活性剤では、消泡性、濡れ特性が不十分であり、塗膜不良や現像不良などの問題が生じる。

【0027】 これに対し、本発明のポジ型ホトレジスト組成物においては、2-オキシプロピオン酸アルキルと酢酸アルキルの所定割合の混合溶剤、2-オキシプロピオン酸アルキルとプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートの所定割合の混合溶剤、又はプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート単独溶剤と、所定(C)成分とを組み合わせたことにより、安全性が高く、ストリエーションの発生を抑制しうるとともに、消泡性及び濡れ特性に優れ、塗膜不良、現像不良の問題を起こさず、所望のパターンを形成しうるのである。

【0028】 本発明組成物においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、感度をさらに高めるために、所望に応じ増感剤として、前記ポリヒドロキシベンゾフェノ

ン類、前記ビス [(ボリ)ヒドロキシフェニル]アルカン類、前記1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、あるいは前記トリス(ヒドロキシフェニル)メタン類又はそのメチル置換体などを組み合わせて用いることができる。この併用される化合物は、増感効果に優れ、高感度で、かつ露光量に対する寸法変化量の少ない実用的なホトレジスト組成物を与えることができる。

【0029】さらに、本発明の目的を損なわない範囲で、所望に応じ、その他の増感剤、例えばメルカブトオキサゾール、メルカブトベンゾキサゾール、メルカブトオキサゾリン、メルカブトベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾリン、ベンゾチアゾロン、メルカブトベンゾイミダゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカブトビリミジン、イミダゾロン及びこれらの誘導体などを併用することができる。

【0030】これらの増感剤は、1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その配合割合は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、通常0.1~40重量部、好ましくは0.5~35重量部の範囲で選ばれる。この量が0.1重量部未満では、増感効果が十分には発揮されないし、40重量部を超えると量のわりには、増感効果が得られず、むしろ不経済となり好ましくない。その最適使用量は、前記感光性成分の種類に応じて適宜選ばれる。

【0031】また、本発明組成物においては、解像性、残膜率を向上させるための補助剤として、イソシアヌレート系化合物を配合することもできる。このイソシアヌレート系化合物としては、例えば1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジエチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレートなどを挙げることができる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その配合割合は、通常アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、0.5~15重量部、好ましくは1.0~10重量部の範囲で選ばれる。

【0032】また、本発明組成物においては、定在波の影響を抑えるために、本発明の目的を損なわない範囲で、所望に応じ、2-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、2-ヒドロキシ安息香酸エチル、2-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルなどのヒドロキシ安息香酸エステル類、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-6-メチルフェノール、4-tert-ブチル-2-メチルフェノールなどのtert-ブチル-メチルフェノール類を含有させることができる。これらの配合量は、アルカリ

可溶性樹脂100重量部に対し、通常1~10重量部、好ましくは2~5重量部の範囲で選ばれる。

#### 【0033】

【発明の効果】本発明のポジ型ホトレジスト組成物は、(1)ストリエーションが発生することがないため、塗布性に優れ、均一なレジスト膜を形成することができる、(2)消泡性に優れるため、レジスト溶液を基板上に塗布した際にも、泡によるレジスト膜の塗膜不良が発生せず、現像不良を起こさず所望のパターンを得ることができる上、現像液の広がりが速く、現像液の使用量が少なくてすみ、かつ現像液がレジスト膜上に均一に広がりやすい、などの特徴を有している。

#### 【0034】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

20 【0035】なお、組成物の諸物性は次のようにして求めた。

#### (1)ストリエーション

試料をスピナーを用いて6インチシリコンウエーハ上に、4000 rpmで20秒間スピンドルコートし、レジスト膜の表面を目視で観察し、ストリエーションの発生状況を調べた。ストリエーションの発生が認められないものを○、認められるものを×として評価した。

#### 【0036】(2)消泡性

30 試料を、前記(1)と同様にして6インチシリコンウエーハ上にスピンドルコートし、レジスト膜の表面を目視で観察し、泡による塗膜不良の発生状況を調べた。泡による塗膜不良が認められないものを○、認められるものを×として評価した。

#### 【0037】(3)濡れ特性

レジスト膜上に純水を滴下し、ゴニオメーターを用いて、レジスト膜の純水に対する表面接触角を測定した。この場合、表面接触角の値が68°未満のものを○、68°以上のものを×として評価した。なお、表面接触角の値が小さいほどレジスト膜の濡れ特性が優れていることを意味し、68°以上では現像液がはじかれ、現像不良を起こして所望のパターンを形成できなくなる。

#### 【0038】(4)パターン形状

試料をスピナーを用いて、6インチシリコンウエーハ上に4000 rpmで、20秒間スピンドルコートし、ホットプレートで90°C、90秒間乾燥して膜厚1.05 μmのレジスト膜を得た。このレジスト膜に縮小投影露光装置NSR-175517A(ニコン社製、NA=0.50)を用いて、0.1秒から0.01秒間隔で露光したのち、2.38 wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23°Cで1分間バドル現像し

た。次いで、30秒間水洗し、乾燥してレジストパターンを得た。

【0039】その際、得られたラインアンドスペースが0.40μm幅のレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察し、マスクパターンを忠実に再現しているものを○、現像不良が起り、マスクパターンを再現していないものを×として評価した。

#### 【0040】実施例1

m-クレゾールとp-クレゾールとを重量比40:60の割合で混合し、これにホルマリンを加え、シュウ酸触媒を用いて常法により縮合してクレゾールノボラックを得た。この樹脂に対して分別処理を施し、低分子領域をカットして得られた重量平均分子量6000のクレゾールノボラック100重量部、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1モルとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリド4.0モルとのエステル化反応生成物25重量部、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン25重量部及び非イオン性フッ素系化合物であるEF-121(トーケムプロダクツ社製)5000ppmを2-オキシプロピオン酸エチル360重量部と酢酸ブチル40重量部の混合溶剤に溶解したのち、このものを孔径0.2μmのメンプランフィルターを用いてろ過し、ポジ型ホトレジスト組成物を調製した。このも\*

10

20

\*のについて、ストリエーション、消泡性、濡れ特性及びパターン形状を求めた。その結果を表1に示す。

#### 【0041】実施例2~7、比較例1~3

実施例1において、非イオン性フッ素系化合物の種類と量を表1に示すように変えた以外は、実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製した。このものについて、ストリエーション、消泡性、濡れ特性及びパターン形状を求めた。その結果を表1に示す。

#### 【0042】実施例8

実施例1の非イオン性フッ素系化合物に代えてMF-100を用い、その配合量を300ppmに変えた以外は実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製した。このものについて、ストリエーション、消泡性、濡れ特性及びパターン形状を求めた。その結果を表1に示す。

#### 【0043】実施例9

実施例1の非イオン性フッ素系化合物に代えてX-70-092(商品名、信越化学工業社製、非イオン性含フッ素オルガノシリコサン系化合物)を用い、その配合量を250ppmとした以外は実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を得た。このものについて、ストリエーション、消泡性、濡れ特性及びパターン形状を求めた。その結果を表1に示す。

#### 【0044】

【表1】

実施例 及び 比較例	非イオン性フッ素系化合物		ストリエーション	消泡性	濡れ特性 (接触角)	パターン形状	溶剂
	種類	添加量 (ppm)					
実施例1	EF-121	5000	○	○	○	○	α <sup>④</sup>
実施例2	EF-122C	3000	○	○	○	○	α
実施例3	EF-122B	2000	○	○	○	○	α
実施例4	MF-110	5000	○	○	○	○	α
実施例5	EF-126	6000	○	○	○	○	α
実施例6	EF-127	1000	○	○	○	○	α
実施例7	EF-122B	1000	○	○	○	○	α
	EF-122C	1500	○	○	○	○	α
実施例8	MF-100	300	○	○	○	○	α
実施例9	X-70-092	250	○	○	○	○	α
比較例1	FC-430 <sup>①</sup>	600	○	×	×	×	α
比較例2	S-382 <sup>②</sup>	1000	○	×	×	×	α
比較例3	EF-122A <sup>③</sup>	5000	○	×	×	×	α

#### 【0045】[注]

- 1) FC-430: フロロケミカルー住友スリーエム社製のフッ素系界面活性剤フロラード「FC-430」
- 2) S-382: 旭硝子社製のフッ素系界面活性剤サー

フロン「S-382」

3) EF-122A: トーケムプロダクツ社製のフッ素

系界面活性剤EFTOP「EF-122A」、構造式:



4) α: 2-オキシプロピオン酸エチル90重量%と酢

酸ブチル10重量%の混合溶剤

#### 【0046】実施例10~15、比較例4~5

実施例1において、混合溶剤を表2に示す溶剤に代え、

さらに非イオン性フッ素系化合物の種類と量を表2に示す。また代えた以外は実施例1と同様にしてボジ型ホトレジスト組成物を得た。このものについて、ストリエーション、消泡性、濡れ特性及びパターン形状を求めた。\*

\*その結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

実施例 及び 比較例	非イオン性フッ素系化合物 種類	添 加 量 (ppm)	ストリエーション	消泡性	濡れ特性 (接触角)	パターン形状	溶 剤
実施例10	X-70-092	250	○	○	○	○	β"
実施例11	X-70-092	250	○	○	○	○	γ"
実施例12	X-70-093	250	○	○	○	○	β
実施例13	X-70-093	250	○	○	○	○	γ
実施例14	EF-122B	2000	○	○	○	○	β
実施例15	MF-100	300	○	○	○	○	β
比較例4	FC-430	600	○	×	×	×	β
比較例5	EF-122A	5000	○	×	×	×	β

【0048】 [注]

重量%の混合溶剤

1) β : 2-オキシプロピオン酸エチル70重量%とブロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート30重量%  
2) γ : ブロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート30重量%

---

#### フロントページの続き

(72)発明者 高橋 浩一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 小原 秀克

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 山本 浩貴

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 阿久津 郁夫

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 徳竹 信生

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内